

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-029349

(43)Date of publication of application : 31.01.1989

(51)Int.Cl.

C07C119/048

C08G 18/77

C09J 3/16

(21)Application number : 63-167863

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 07.07.1988

(72)Inventor : SANDERS JOSEF  
HOMBACH RUDOLF  
HERUMUTO RAIFU  
DIETERICH DIETER  
DOLLHAUSEN MANFRED

(30)Priority

Priority number : 87 3722499 Priority date : 08.07.1987 Priority country : DE

## (54) AROMATIC POLYISOCYANATE, ITS PREPARATION AND ITS USE AS COMPONENT FOR ADHESIVE

(57)Abstract:

**NEW MATERIAL:** The compound containing isocyanatophenoxy group of formula I (R1 is a residue of a n-valent polyhydroxyl compound having a molecular weight of 92-6000; R2 is methyl or H; (n) is 3-8).

**USE:** The component having good coloring and excellent adhesive properties, is used as a hardener in the preparation of adhesives with heat resistance and increase the adhesion and compatibility with adhesives containing natural rubbers or polychloroprenes as base material and solvents.

**PROCESS:** The compound of formula I is obtained by allowing n-valent hydroxy- compound corresponding to formula R1(OH)n to react with compound of formula II preferably in a solvent (e.g. dimethylformamide) in the presence of alkali (e.g. NaOH), optionally in the presence of phase transfer catalyst (e.g. quat. ammonium salt) to obtain the compound of formula III, then hydrogenating the compound thus obtained by a known method, and further allowing to react with phosgene or nickel carbonyl or carbon monoxide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-29349

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月31日

C 07 C 119/048  
C 08 G 18/77  
C 09 J 3/16

N F J  
J F F

C-7327-4H  
7602-4J  
6681-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリイソシアネート、それらの調製及び接着剤の成分としての使用

⑯ 特 願 昭63-167853

⑰ 出 願 昭63(1988)7月7日

優先権主張 ⑱ 1987年7月8日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 37 22 499.9

⑳ 発 明 者 ヨゼフ・サンデルス ドイツ連邦共和国ディー・5000 ケルン 80、ヴォルフス  
カウル 6

㉑ 発 明 者 ルドルフ・ホムバツハ ドイツ連邦共和国ディー・5090 レーヴアークーゼン、ヨ  
ハン・ヤンセン・シユトラーセ 24

㉒ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーヴアークーゼン・バイエルグエルク  
ゲゼルシャフト (番地なし)

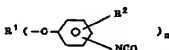
㉓ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリイソシアネート、それ  
らの調製及び接着剤の成分としての  
使用

2. 特許請求の範囲

(1) 式



(式中、

$R^1$  は約250～6000の分子量を有するn個のポリ  
ヒドロキシル化合物からのヒドロキシル基の除  
去によつて得られる残基を表し、

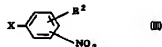
$R^2$  はメチル基又は水素を表し、そして

n は3～8の整数を表す)を有するイソシアナ  
トフェノキシ基を含有する化合物。

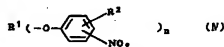
(2) 第1項記載の化合物の調製方法であつて、

a)  $R^1(\text{OH})_n$  (II)

に相当するn個のヒドロキシル化合物と、



に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下  
で反応させて



(これらの式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及びnは第1項における  
場合と同じ意味を有し、そしてXはハロゲンを表  
す)に相当する、対応するエトローフェノキシ付加  
物を生成する工程と、

b) 前記エトローフェノキシ付加物を対応するア  
ミノフェノキシ付加物へと水素化する工程と、

c) 前記アミノフェノキシ付加物を、それをホ  
スゲン又はニソゲルカルボニル又は一酸化炭素と  
反応させることによつて前記化合物Iを生ずるよ  
うに酸化させる工程と、

からなる方法。

(3) ポリイソシアネートと結合剤との組合せによる接着剤の調製方法において、改良がポリイソシアネートとして露ノ項記載の化合物を使用することからなる方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は3個以上のイソシアナトフエノキシ基を含有する新規な化合物、それらの調製方法及び接着剤調製用の硬化剤成分としてのそれらの使用に関する。

〔従来の技術〕

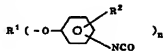
分子内に3個以上のイソシアネート基を含有する多数の芳香族ポリイソシアネートが知られている。そのようなポリイソシアネートは接着剤調製用の出発原料として潜在的に通じているということも知られている。技術的に重要な位置を占める。この種の化合物の代表的なものは、例えば、G. エルテル(Gertel)によって公にされた、合成材料ハンドブック(Kunststoff Handbuch)、第7巻:

ているより高度な基準を考慮して、より一層の改良が望ましい。

従つて、そのような改良された性質を有する新規なポリイソシアネートを提供することが本発明の目的である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、式



〔式中、

$R^1$  は約 92 ~ 6000 の分子量を有する  $n$  個のポリヒドロキシ化合物の残基を表し、

$R^2$  は水素又はメチル基を表し、そして

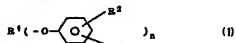
$n$  は接着剤の調製時に化合物が硬化剤として通じていると見出されたところの3以上の整数を表す]に相当する、イソシアナトフエノキシ基を含有する新規な化合物に関する。

本発明は一般式(1)

ポリウレタン、第2版、ハンザー出版社(Hanser Verlag)、ミュンヘン、1983年、第15~15頁及び第58/1~596頁に記載されている。そのようなポリイソシアネートの代表的な例は次のようなものである。トリス-( $p$ -イソシアナトフェニル)-メタン、ポリマー-イソシアナトジフェニルメタン、チオ尿素トリス-( $p$ -イソシアナトフェニルエステル)、トリメチロールプロパンと、 $p$ -イソシアナトトルエンとの付加物等。チオ尿素トリス-( $p$ -イソシアナトフェニル)-エステルは、実質的に無色であるということだけでなく、種々のタイプのゴムへのその良好な接着性によつて特に際立っており、それ故、影響を受けやすい、淡色の材料用の接着剤として広く使用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

公知のポリイソシアネートは接着性において高いレベルの品質に到達しているが、特に耐熱性、並びに天然ゴム及びポリクロロブレンを基材とする樹脂含有接着剤との互換性に関する、要求され



〔式中、

$R^1$  は92 ~ 6000、好ましくは92 ~ 4000の分子量範囲内の  $n$  個のポリヒドロキシ化合物からのヒドロキシ基の除去によつて得られる  $n$  個の残基を表し、

$R^2$  は水素又はメチル基、好ましくは水素であり、そして

$n$  は3以上、好ましくは3 ~ 8、最も好ましくは3 ~ 6の整数を表す]に相当する新規な芳香族ポリイソシアネートに関する。

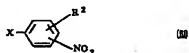
Cの化合物は良好な色質と共に優れた接着性を有しており、得られた接着剤の耐熱性において、並びに天然ゴム及びポリクロロブレンを基材とする樹脂含有接着剤との接着及び互換性を促進することにおいて、上記のチオ尿素トリス-( $p$ -イソシアナトフェニル)エステルよりも優れている。

本発明は上記の式(I)の化合物の調製方法にも関し、該方法は

## a) 式(II)



に相当するポリヒドロキシ化合物と、式(III)

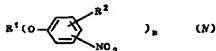


〔式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $n$ は上記の意味を有し、

$X$ はハロゲン、例えば弗素、好ましくは塩素を表し、そして

ハロゲン原子及びニトロ基は好適に互いにオルト位置又はパラ位置にある〕に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下で反応させて式(IV)



又はピロガロール、フロログルシノール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼンもしくは、好ましくは、D(+)-ソルビトール、D(+)-マンニトール、出1,2,6-ヘキサントリオール、ヘキサントリオール〔医薬用の異性混合物〕、1,1,1-トリメチロールエタンから1,1,1-トリメチロールオクタダカンまでの系列、グリセロール、ジペンタエリトリール並びに、最も好ましくは、1,1,1-トリメチロールアロパン及びペンタエリトリールである。アルコール性出発原料は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、エピクロヒドリンのようなエポキシ化合物又はテトラヒドロフランもしくはテトラヒドロピランのような環状エーテルが上記のポリヒドロキシ化合物に付加した生成物であつても良く、該生成物は例えば $BF_3$ の存在下での酸触媒、又は塩基触媒の助けの下に公知の方法によつて調製され得る。これらのエポキシ化合物は、上記のポリヒドロキシ化合物に、純粋な形で、あるいは混合物として、あるいは連続的に、加えられ得

るに相当する、対応するニトロフェノキシ付加物を生成する工程と、

b) 公知の方法で該ニトロフェノキシ付加物を水素化して対応するアミノフェノキシ付加物を生成する工程と、

c) 公知の反応、好ましくはホスゲン化によつて該アミノフェノキシ付加物を式(I)の化合物に転化させる工程と、からなつてゐる。

最後に、本発明は、特に塗層用調製用の硬化剤成分としての、新製なイソシアネートの使用にも関してゐる。

式(II)の好適な多価ヒドロキシ化合物は、3以上の原子価を有する二核又は多核のフェノール、好ましくは3個以上のヒドロキシ基を有する芳香脂脂肪族アルコール、最も好ましくは3個以上のヒドロキシ基を有する脂肪族アルコールを含む。式(II)の多価ヒドロキシ化合物は、例えば、ホルムアルデヒドとフェノール、ヒドロキノン、ピロカチコールもしくはレソルソリノールとの縮合物、

あるいはペンタエリトリールモノ脂肪族エステルのような部分的にエステル化した多価のポリヒドロキシ化合物を使用するのも好都合である。場合によつては、上記のポリヒドロキシ化合物の混合物を使用するのも好都合であろう。

式(II)の範囲内の好適な化合物の例は次のようなものである。2-ニトロクロロベンゼン、2-ニトロフルオロベンゼン、4-ニトロクロロベンゼン、4-ニトロフルオロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-3-クロロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-3-フルオロベンゼン、1-メチル-4-ニトロ-5-クロロベンゼン、1-メチル-4-ニトロ-5-フルオロベンゼン、1-メチル-2-ニトロ-6-クロロベンゼン及び1-メチル-2-ニトロ-6-フルオロベンゼン。2-ニトロクロロベンゼン及び4-ニトロクロロベンゼンが式(II)の範囲内の特に好適な出発原料である。ポリヒドロキシ化合物(II)とハロゲン化ニトロベンゼン(III)との反応に使用されるアルカリ性化合物は、例えば、金属水素化合物又は金属アルコキシド

又は、好ましくは、金属水酸化物である。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが特に好適である。

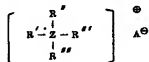
本発明による方法の工程a)を実施するため、出発原料即ち、成分a)の量を基準にして、化学量論量又は過剰量もしくは過少量のいずれかで使用され得る。成分a)は、成分a)におけるヒドロキシル基の各1モルに対し1/1.5モルの量で好適に使用される。

反応で放出されるハロゲン化水素は、既に述べたような、金属水酸化物、金属酸化物又は金属水酸化物の添加によつて固定される。これらは、放出される塩化水素を中和するのに十分な量で使用される。それらは、ヒドロキシル基1モル当り1/3モル当量の塩基をもたす量で好適に使用される。

本発明方法の工程a)は、溶剤が無くても実施され得るが、有機溶剤及び任意に相移動触媒の存在の下に有利に実施され得る。反応体は、均質相又は二相で、溶解した状態、乳化した状態又は懸濁した状態で存在し得る。

実際上は、このことは、溶剤が、成分a)及びb)の混合物100重量部当り、50~1000重量部、好ましくは100~500重量部の量で通常は使用されるということを意味する。

場合によつては、相移動触媒の存在の下で反応を行わせるのが有利であり得る。そのような触媒は、例えば、E.V.及びS.S.デームロー(Dehmle)、相移動触媒作用(Phase Transfer Catalysis)、第2版、フエアーク・ヘー(Vorlag Chemie)1983年に記載されている。式に相違する第四アンモニウム塩及び第四ホスホニウム塩が適切な触媒である。



上式において、

R'は酸素又は硫を供し、そして

R', R'', R'''及びR'''は1/8個の炭素原子を有する。同じか又は異なるアルキル基であるが、こ

適切な有機溶剤の例は次のようなものである。

ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジソプロピルエーテル、第三ブチルメチルエーテル、タリヒドロフラン、ジメチルエーテル、エチレンジクロールジメチルエーテル、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、フルフロール、塩化メチレン、クロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ニトロメタン又はニトロプロパン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチレンジメチルアミド等のような極性中性溶剤も好適である。ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びN-メチルピロリドンが特に好適である。上記の溶剤のいずれの混合物も、勿論、使用され得る。

溶剤の量は、通常、出発原料a)及びb)の適量な溶液を生成するのに十分であるように計算される。

これらの基の内の1個は7~5個の炭素原子を有する芳香脂肪族基であつても良く、そして4個の基の炭素原子の和は好適に12~31である。

適切な触媒の代表例は次のようなものである。

N-ベンジル-N,N,N'-トリエチルアンモニウムクロリド又はN-ベンジル-N,N,N'-トリエチルアンモニウムブロミド、N-ベンジル-N-ドデシル-N,N'-ジメチルアンモニウムクロリド又はN-ベンジル-N-ドデシル-N,N'-ジメチルアンモニウムブロミド、N-ベンジル-N,N,N'-トリ-*n*-オクタールアンモニウムクロリド又はN-ベンジル-N,N,N'-トリ-*n*-オクタールアンモニウムブロミド、及びこれらのアンモニウム塩に対応するホスホニウム塩。

本発明方法においては、例として上述した第四アンモニウム塩及び第四ホスホニウム塩は、無溶剤又は水溶液(例えば30~60重量部の間分を有する)の形で、そして好ましくはヒドロキシル基のモル量を基準にして1/10モルの量で好適に加えられる。本発明による好適な極性中

剤、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン又はジメチルスルホキシドが使用されると、相移動触媒の添加を省略することによる不都合が無くなる。

本発明方法の工程a)は、通常、10~100℃、好ましくは20~60℃において、過剰圧力又は減圧又は好ましくは加圧無しで、連続的あるいは不連続的に実施される。滞留時間は、通常、0.5~2.4時間、好ましくは0.5~1.8時間である。工程b)は、例えば、選択された溶剤中の出発原料及び任意に相移動触媒を反応器内に導入し、次いで塩基を、溶液又は懸濁液の形で、好ましくは非常に微細に分散された固体の形で、攪拌しつつ、不連続又は連続的に、そして任意に冷却しつつ加えることによつて実施される。次に、IRスペクトルが終初に存在したヒドロキシル基の完全な転化を示すまで及び/又は出発原料が薄層クロマトグラフィーもしくはガスクロマトグラフィーによつて検出されなくなるまで、攪拌が重複又は任意に高温で続けられる。ニトロフェノキシ化合物の仕上

げは公知の方法によつて行われる。ニトロフェノキシ化合物は、多くの場合、使用されている溶剤に溶解し難く、このため、反応混合物が反応後で冷却されるとニトロフェノキシ化合物の大部分は沈殿し、簡単なろ過によつて分離され得る。他の仕上り方法は、反応混合物を水中で攪拌し、沈殿した反応生成物を常法による過剰によつて分離する方法である。しかしながら、もし反応生成物が油状であるならば、公知の常法による抽出によつてそれらを仕上げるのが要明であり、その場合、水と混合される反応混合物に使用される抽出剤は、例えば、トルエン、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン等である。

工程a)で得られた反応混合物は、又、単離のための中間工程を置くことなく、任意に過剰のアルカリ金属水酸化物による中和の後に、工程b)に直接に移され得る。

ニトロフェノキシ末端基を含む、本発明方法の工程a)で得られた化合物は、工程b)において、公

知の方法による還元によつて対応するポリアミンに転化され、該方法は例えばラウニエツケル又は木炭上のパラジウムで触媒的に還元化される発生期の水素又は水素を使用する。水素化は不活性溶剤の存在又は不在下で、20~120℃において、20~50バールの圧力の下に実施され得る。例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、トルエン、DMFが適切な溶剤であり、DMF及びメタノールが好適である。結果として生ずるポリアミンは、溶剤の蒸留除去から蒸留残留物として得られ、殆どの場合、追加の精製を行うことなく、任意に適切な有機溶剤での洗浄後に、更に処理される。

次に、工程b)で得られたポリアミンは、工程c)におけるホスゲンとの反応によつて、対応するポリイソシアネートに転化される。遊離アミン、及びそれらの塩化水素又は二酸化炭素との付加物の両方がこの反応に使用され得る。ホスゲン化は、通常、クロロベンゼン又はジクロロベンゼン、遊離アミンの製造に依存する、通常は遊離アミン用の

分散剤又は分散溶剤である反応器、及びイソシアネート用の容器の中で行われる。ホスゲン化は他の公知の方法によつても行われ得、該公知の方法として、例えば、DE-A 第3442659号に、リービグス・アンターレン・アル・ヘー (Liebig's Annalen der Chemie)、第362巻、1947年、第75~109頁に、ウルマンズ・エントクロペグアイ・アル・テヒニシエン・ヘー (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie)、第74巻、第4版、1977年、第350~354頁に、あるいはハウベン・グアイル (Houben-Weyl)、メトア・アル・オルガニシエン・ヘー (Methoden der organischen Chemie)、第54巻、第4版、1983年第741~753頁に記載されているようなものが挙げられる。

本発明のイソシアネートは、例えば、上記の後に挙げた引用文献の第761頁に記載されている、以下に述べるようなホスゲンを使用しない方法によつても調製され得る。アミンは、例えば、臭素酸触媒の存在下でのニッケルカルボニル又は

一酸化炭素との反応によつてイソシアネートに転化せられ得る。ニトロ化合物は、例えば、貴金属又は貴金属錯化合物の存在下での一酸化炭素との反応によつてイソシアネートに転化せられ得る。

反応混合物の仕上げから得られる三官能基又はより高い官能基の芳香族イソシアネートは、一般的に粘弾性油又は低融点の固体であり、そしてゴム、金属、ガラス等のような材料への優れた接着性とならば比較的に固有色を有していないということによつて際立っている。従つて、既に述べたように、それらは接着剤の調製に特に適している。この目的のため、新規なポリイソシアネートはこの目的に使用される公知の反応体と反応させられる。接着剤の調製に適切な出発成分は、例えば、G. エルナル (Gertel) によつて公にされた、合成材料ハンドブック (Kunststoff Handbuch)、第7巻：ポリウレタン、第1版、ハンザー出版社 (Hanser Verlag)、ミュンヘン、1983年、第581〜596頁に、あるいはウルマン・エン

ツクロペデー・ダル・テヒニシエン・ヘー (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie)、第14巻、第4版、フエラクト・ヘー (Verlag Chemie)、グアインハイム、1977年、第227〜268頁に述べられている。これらの文献は、接着剤の調製及び応用に任意に使用される助剤及び顔料剤についても述べている。

接着剤の調製において、本発明の新規なポリイソシアネートは、この目的のために一般的に使用される結合剤と組み合わせられる。そのような結合剤の例は次のようなものである。

1. 接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されている天然ゴムタイプ。

2. 接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されている合成ゴムタイプ、例えば、ブタジエンのようなジエンの重合体、又はスチレン、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルのような単独なオレフィンの不飽和化合物を有するブタジエンのようなジエンの共重合体、及び例えば上記のタイプの他のオレフィンの不飽和単量体

を、特に約3重量部の環素含有率で有する1,3-ブタジエン- $(1,3)$ の重合体もしくは共重合体、あるいは

3. 30,000〜400,000、好ましくは50,000〜300,000の分子量(ゲルトロマトグラフィによつて測定された)を通常有する、接着剤又は接着剤の原料として一般的に使用されるヒドロキシ含有ポリウレタンであつて、特にヒドロキシ基末端基を有する直鎖の又は支鎖の直鎖のポリウレタンであり、(I)アジピン酸もしくはフタル酸のような脂肪族もしくは芳香族のジカルボン酸とエタレンジリコール、テトラメチレンジリコール及び/又はヘキサメチレンジリコールのようなアルカンジオールとから、又はポリラクトン、特にポリ- $\epsilon$ -カプロラクトンから得られる、1350〜4000、好ましくは2000〜4000の算術的に計算された分子量範囲内のジヒドロキシポリエステル、並びに(II)芳香族又は脂肪族のジイソシアネート、特に2,4-ジイソシアネート及びそれと2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナ

トジエニルメタン又はヘキサメチレンジイソシアネートとの混合物であつて、任意に(III)2〜200の分子量範囲内にある鎖長延長剤としてのグリコール、例えばアトラメチレンジリコール又はヘキサメチレンジリコールを0.9:1〜0.999:1のモルNCO/OH当量比で添加されているもの、から得られるポリウレタン。

特に好適な接着剤は、上に例示した1,3-ブタジエン- $(1,3)$ (ポリブタジエン)及び後述に述べた、ヒドロキシ基を有するポリウレタンを含む。

上記の結合剤及び接着剤原料は、例として既に述べたタイプの樹脂又は樹脂混合物での10〜30重量部濃液として好適に使用される。

ポリイソシアネート混合物は、これらの溶液中に、上記の結合剤を基準にして2〜15重量部の量で加えられる。接着剤の溶液とポリイソシアネートとの急速且つ均一な混合のため、上記の樹脂での10〜50重量部濃液としてのポリイソシアネート混合物を結合剤溶液に加えることは、しば



しは好都合である。

接着剤は、それらの接着技術的な性質を要するべく、他の顔加剤と混合されても良い。これらの顔加剤は、例えば、天然樹脂又はロジンエステルのような変性樹脂又はフタル酸樹脂のような合成樹脂を含み、あるいは、特にヒドロキシル基を有するポリウレタンを基材とする接着剤の場合、それらは又、塩化ゴムのような重合体又は可溶性重合体又はビニルアセートの共重合体又は他のビニル化合物からなる。これらの顔加剤、特に例として挙げた樹脂は、通常、例外的に長持ちする圧着を得る目的で、即ち接着力を増大させるために加えられる。

ポリイソシアネート混合物を含有する接着剤溶液は、いずれかの材料の同じ材料又は異なる材料への接着、例えば皮、布、プラスチック、木又は紙の接着、好適にゴム又は軟質PVCの接着に連している。

更に、カルボジイミド化、ウレトジオン化、イソシアレート生成、アミド生成等のようなイ

ソシアネートの他の公知の反応と同様、ポリウレタン又はポリウレタンウレアの調製用の成分の一つとしてポリイソシアネートは使用又は添加され得る。

本発明方法の工程b)において中間生成物として得られるポリアミンは、ポリイソシアネート用の出発原料として通しているだけでなく、プラスチックの先駆物質、例えばポリウレタンエラストマーの調製に使用されるイソシアネート初期重合体又はエポキシ樹脂に使用される優れた架橋剤又は増長延長剤としても通しているということが留意されるべきである。そのような応用にこれまで使われて来たポリアミンの代りに、上記のポリアミンがこれらの目的に使用され得る。

本発明は下記の例によつて更に説明されるが、それらによつて限定されるものではない。そして、下記の例に於いては、特に断らない限り、すべての部及び百分率は重量でのものである。使用される粉末状の水酸化ナトリウムの平均粉末度は6~9 $\mu$ mである。

#### [実施例]

##### 例1

###### a) ニトロフェニル化

180g(4.5モル)の粉末水酸化ナトリウムが1リットルのジメチルスルホキシド(DMSO)中の92g(1モル)のグリセロール及び51.8g(3.3モル)の4-ニトロクロロベンゼンの溶液に、50℃で強く撹拌しつつ、2時間撹拌で少しずつ加えられ、次いで撹拌が更に4時間この温度で続けられる。直ちに冷却した後、沈殿した生成物は、吸引ろ過され、水で洗浄され、エチルアセートで再び洗浄され、次いで真空中100℃で乾燥される。

収量: 319g(理論の70%)

Mp.: 208~209℃(僅かに黄色の粉末)

###### b) 水素化

125g(2.67モル)の例1)によるニトロフェノキシ付加物が、125gのラニニツケルの存在下で、5リットルのメタノール中において、70℃及び50バールで水素化される。水素の補

足が完了すると、触媒は過剰除去され、そして溶剤は真空中で除去される。

収量: 95.5g(理論の98%)

褐色の油(GC: 96%)

###### c) ホスゲン化

約300gのホスゲンが、2.2リットルのクロロベンゼン中の、156g(0.4モル)の例1)のフェノキシ付加物の乳濁液に撹拌しつつ100℃で急速に加えられる。次に、混合物は5時間に亘つてホスゲンを徐々に導入(40~50g/時間)されつつ加熱連続され、次いで更に1時間連続下で撹拌せられ、殆ど透明な溶液が得られる。過剰なホスゲンは直ちに吹き出され、不溶分はろ過除去される。溶剤が除去された後、褐色の、粘質な樹脂生成物が得られ、樹脂生成物は粒度が0.063~0.2 $\mu$ mの中性シリカゲルでの塩類によつて殆ど完全に脱色され得る。

収量: 151g(理論の83%) (淡黄色の粘質な油)

NCO含有率: 計算: 28.4%, 実測: 27.8%

## 例 2

## a) ニトロフェニル化

180g (45モル) の粉末水酸化ナトリウムが、1.4リットルのジメチルスルホキシド中の、120g (1モル) の1,1-トリメチロールエタン及び51.8g (3.3モル) の4-ニトロクロロベンゼンの溶液に、水での冷却によつて反応温度を40〜50℃に維持しながら攪拌しつつ、2時間掛けて少しずつ加えられる。すべての水酸化ナトリウムが加えられた後、攪拌は更に4時間連続して続けられ、以下、例/a)に記載されているようにして生成物が得られる。

収量: 397g (理論の83%)

Mp.: 189〜191℃ (殆ど無色の粉末)

## b) 水素化

380g (2.7モル) の例/a) のニトロフェニル付加物が、40g のラニニツケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中において、例/b) のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量: 363g (理論の85%)

Mp.: 173〜174℃ (殆ど無色の粉末)

同様の反応が溶剤としてDMSOの代りに1.5リットルのジメチルホルムアミド(DMF)を用いて行われる場合、得られる収量は393g (理論の79%)である。

## b) 水素化

400g (2.8モル) の例/a) のニトロフェニル付加物が、45g のラニニツケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中において、例/b) のそれと同様の反応によつて水素化される。得られる粗製生成物は内ないトルエンで洗浄される。

収量: 306g (理論の94%)

Mp.: 177〜181℃ (灰白色の粉末)

## c) ホスゲン化

150g (2.37モル) の例/b) のアミノフェニル付加物が、2.2リットルのクロロベンゼン中において、例/a) のそれと同様の反応によつてホスゲン化される。

収量: 160g (理論の89%) (灰白色の粘稠油)

Mp.: 137〜139℃ (殆ど無色の粉末)

## d) ホスゲン化

約300g のホスゲンが、2.2リットルのクロロベンゼン中の150g (2.37モル) の例/a) のアミノフェニル付加物の乳濁液に攪拌しつつ10℃で急速に加えられる。以下、例/a)に記載されているようにしてホスゲン化が完了させられる。

収量: 156g (理論の87%) (淡黄色の粘稠油)

NCO含有量: 計算: 26.8%, 実測: 26.2%

## 例 3

## a) ニトロフェニル化

134g (1モル) の1,1-トリメチロールプロパン、51.8g (3.3モル) の4-ニトロクロロベンゼン及び180g (45モル) の粉末水酸化ナトリウムが、1.4リットルのDMSO中において、例/a)に記載されているようにして一併に反応させられる。

収量: 457g (理論の92%)

NCO含有量: 計算: 26%, 実測: 25.3%

## 例 4

## a) ニトロフェニル化

136g (1モル) のベンチリトリオール、693g (44モル) の4-ニトロクロロベンゼン及び340g (6モル) の粉末水酸化ナトリウムが、1.8リットルのDMSO中において、例/a) のそれと同様の方法によつて反応させられる。

収量: 595g (理論の96%)

Mp.: 285〜286℃ (灰白色の粉末)

同様の反応が溶剤としてDMSOの代りに2リットルのN-メチルピロリドンを用いて行われる場合、得られる収量は521g (理論の84%)である。

## b) 水素化

400g (2.65モル) の例/a) のニトロフェニル付加物が、60g のラニニツケルの存在下で、1.8リットルのDMF中において、例/b) のそれと同様の方法によつて水素化される。粗製生成物が内ないトルエンで洗浄される。

収量: 299g (理論の92%)

Mp.: 210~211℃ (炭灰色の粉末)

a) ホスゲン化

150g (0.3モル) の例4b) によるアミノノブエノキシ付加物が、2.2リットルのクロロベンゼン中に置いて、例3a) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 174g (理論の96%) (炭黄色の粘稠な油)

NCO含有率: 計算: 27.8%, 実測: 27.3%

例 5

a) ニトロフェニル化

136g (1モル) のベンゼンエリトリール、69.3g (4.4モル) の2-ニトロクロロベンゼン及び240g (6モル) の粉末水酸化ナトリウムが、2.3リットルのDMSO中に置いて、例2a) のそれと同様の方法によつて一階に反応させられる。

収量: 49.2g (理論の79%)

Mp.: 214~217℃ (殆ど無色の粉末)

b) 水素化

480g (0.77モル) の例5a) によるニトロ

反応させられる。

収量: 35.2g (理論の71%)

Mp.: 115~116℃ (黄色の粉末)

b) 水素化

400g (0.8モル) の例6a) によるニトロブエノキシ付加物が、50g のラニエツケルの存在下で、1.6リットルのメタノール中に置いて、例1b) のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量: 290g (理論の89%)

褐色の粘稠な油

c) ホスゲン化

150g (0.37モル) の例6b) によるアミノブエノキシ付加物が、2.2リットルのクロロベンゼン中に置いて、例1a) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 154g (86%)

(炭褐色の粘稠な油)

NCO含有率: 計算: 26%, 実測: 25.4%

実施の応用例

ポリウレタン増粘剤が下記のようにして調製さ

ブエノキシ付加物が、50g のラニエツケルの存在下で、1.6リットルのDMF中に置いて、例1b) のそれと同様の方法によつて水素化される。

収量: 348g (理論の90%)

Mp.: 138~139℃ (殆ど無色の粉末)

c) ホスゲン化

150g (0.3モル) の例5b) によるアミノブエノキシ付加物が、2.2リットルのクロロベンゼン中に置いて、例2a) のそれと同様の方法によつてホスゲン化される。

収量: 158g (理論の87%)

Mp.: 177~178℃ (無色の結晶)

NCO含有率: 計算: 27.8%, 実測: 27.4%

例 6

a) ニトロフェニル化

134g (1モル) の4-ニトロフェニルアルコール、519.8g (3.3モル) の4-ニトロクロロベンゼン及び180g (4.5モル) の粉末水酸化ナトリウムが、2.2リットルのDMSO中に置いて、例2a) のそれと同様の方法によつて一階に

れた。

ヒドロキシル基を含み且つ約10000の分子量(ゲルクロマトグラフィーによつて測定された)を有する、実質的に直鎖のポリウレタンが、2,4-トリス(4-ヒドロキシフェニル)イソシアネートと、アミン酸及びエチレングリコールのヒドロキシル含有ポリエステルとから調製され、そして20℃で2.8g/gの粘度を有する略20%の溶液を生ずべく、メチルエチルケトンに溶解させられた。このポリウレタン溶液の100部が、下記のポリイソシアネート溶液の内の一つの5部と完全に混合された。

例3c)及び4e)のポリイソシアネートが、54%のイソシアネート含有率を有する溶液を生産すべく、エタラセテートに溶解させられた。比較例として、例えばDE-P8第1/26379号の例2に開示されている、54%のイソシアネート含有率を有する、チオ炭酸-トリメス-(p-イソシアナト)-フェニルエステルの略20%の塩化メチレン溶液が使用された。このようにして調製された増粘剤は、以下、例3c、例4e及び比較例とし

て扱われる。

#### 試験材料

接着剤は、下記の試験材料について、DIN 53273に従って試験された。

試験材料A：ショーA硬度90を有するステレン-ブタジエンゴムの軟底材料。

試験材料B：可塑剤としてのジオクタールフタレート30%含有するPVC。

#### 接 着

試験試料は、接着剤を試験するためのDIN 53273に従って、上記の試験材料から調製された。接着剤を塗布する前に、ゴム材料は粒径が40の研粉紙で十分にこすられた。接着剤は各面に2度塗布され、この結果、各面には固形分を基準にして約50g/m<sup>2</sup>の接着剤が塗布された。

30秒間加熱させた後、一方の面上の接着剤のフィルムは輻射熱によつて約80℃の温度まで加熱され（フンク株式会社（Fueck AG）（ミュンヘン）の装置で4秒間）、そして接着剤同士が合わされ、次いで0.4MPaの圧力を10秒間掛けられた。試

接 着 剤	耐熱性 N/mm
例3	4.6
例4	6.8
比較例	7.1

比較例と比較して、本発明によるイソシアネートで得られる接着剤は、より低い初期強さを有している。このことは、必要を修正をより長い時間に亘つて可能にするので、多くの用途に対して好都合である。

#### 放置された接着剤の耐熱性

30分間の通風の後、接着剤は4秒以内の輻射熱によつて80～85℃の温度まで加熱された。次に、2.5×2.5cmの重なり部を形成するように接着片が合わされ、そして試料は0.4MPaの圧力を10秒間掛けられた。

ASTM 816Dに従つて耐熱性を決定するため、各々が室温で9日間放置された試験試料が剪断試験を受けた。この試験では、試料は1/4の負荷を掛けられる。40℃での30分間の加熱後、接着が不能になる温度が、1分間当りセ氏で0.25度

が上昇した後、それらは30℃で9日間放置された。30℃における100mm/分のスピンドル送り速度でのDIN 53273による分離試験によつて測定された耐熱性は、下段に記入されている。

#### 耐 熱 性 N/mm

試験材料	例3	例4	比較例
A	9.6	10.6	7.5
B	7.1	8.3	6.8

本発明によるイソシアネートで得られる接着剤は、比較例のそれよりも大きい強さを有しているといふことが見出される。

接着直後の接着剤の耐熱性：

接着直後の接着剤の耐熱性が、それらの生成の直後の耐熱試験によつて測定された。この試験のために、試験材料Aについての接着剤が、それらの生成後、直ぐに30℃で1時間放置された。耐熱性が、未だ30℃の温度にある試験試料によつて、直ぐに測定された。

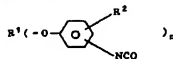
の割合で温度を上昇させることによつて測定される。到達した温度は下段に示されている。

接 着 剤	温 度 ℃
例3	102
例4	109
比較例	91

本発明によるイソシアネートを含む接着剤は、耐熱性に関して比較例よりも高い値を示している。

以上、発明の詳細な説明において詳しく説明した本発明を具体的に要約すれば次の通りである。

#### (I) 式



〔式中、

R<sup>1</sup>は約92～6000の分子量を有するn個のポリヒドロキシル化合物からのヒドロキシル基の除去によつて得られる残基を、

R<sup>2</sup>はメチル基又は水素を、そして

nは3～8の整数を、を有するイソシアナ

トフェノキシ基を含有する化合物。

(2) 前記分子量が約92~400であり且つ前記aが3~6を表す前記第1項記載の化合物。

(3) 前記R<sup>1</sup>が脂肪族炭化水素基を表す前記第1項記載の化合物。

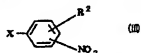
(4) 前記R<sup>2</sup>が水素を表し且つ基R<sup>1</sup>O及びイソシアネート基が互いにオルト位置又はパラ位置にある前記第1項記載の化合物。

(5) 前記第1項記載の化合物の調製方法であつて、

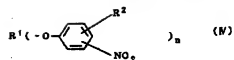
a) 式(II)



に相当するa個のヒドロキシ化合物と、式(III)



に相当する化合物とをアルカリ性化合物の存在下で反応させて式(N)



〔これらの式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びaは前記第1項における場合と同じ意味を有し、そしてXはハロゲンを表す〕に相当する、対応するニトロフェノキシ付加物を生成する工程と、

b) 前記ニトロフェノキシ付加物を対応するアミノフェノキシ付加物へと水素化する工程と、

c) 前記アミノフェノキシ化合物を、それをホスゲン又はニツケルカルボニル又は一酸化炭素と反応させることによつて前記化合物Iを生ずるように転化させる工程と、

からなる方法。

(6) 前記aが、分離したハロゲン化水素を少なくとも中和するのに十分な量で使用される、粉末状の水酸化ナトリウム及び/又は水酸化カリウムの存在下で実施される前記第1項記載の方法。

(7) 前記aが、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はN-メチルピロリドン中で実施される前記第1項記載の方法。

(8) 前記Xが塩素を表す前記第1項記載の方法。

(9) ポリイソシアネートと増粘剤との組合せによる増粘剤の調製方法において、改良がポリイソシアネートとして前記第1項記載の化合物を使用することからなる方法。

以上のように、説明の目的で本発明を詳細に記載したが、そのような詳細を記載は単に説明のためだけのものであり、特許請求の範囲によつて限定されている場合を除いて、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、当業者によつてそこに変更がなされ得るということが理解されるべきである。

代理人の氏名 川原田 一 郎

第 1 頁の続き

- |        |               |                  |                                       |
|--------|---------------|------------------|---------------------------------------|
| ②発 明 者 | ヘルムート・ライフ     | ドイツ連邦共和国デイー・5090 | レーヴアーケーゼン、バウル・クリー・シュトラッセ 63アイ         |
| ③発 明 者 | デイーテル・デイーテリツヒ | ドイツ連邦共和国デイー・5090 | レーヴアーケーゼン、ハー・デー・フオン・ボエティンゲル・シュトラッセ 18 |
| ④発 明 者 | マンフレッド・ドルハウゼン | ドイツ連邦共和国デイー・5068 | オデンタール、ヘルツォーゲンフェルト 21                 |